

Comb-polymers via metallocene catalysis

Patent Number: 発 EP0864593
Publication date: 1998-09-16
Inventor(s): ARNOLD MANFRED DR (DE); HENSCHKE OLAF DR (DE)
Applicant(s): BASF AG (DE)
Requested Patent: 発 JP10316711
Application Number: EP19980103624 19980302
Priority Number(s): DE19971009667 19970311
IPC Classification: C08F290/04; C08F255/08; C08F255/02; C08F257/02; C08F290/02; C08L51/06
EC Classification: C08L51/06, C08F290/02, C08F290/04, C08F290/04A, C08F290/04B, C08L23/02, C08L25/06
Equivalents: 発 DE19709667

Abstract

The polymers (I) with a comb-like structure are prepared by copolymerisation of (A) 2-18C olefins or vinyl aromatic compounds and (B) 20-40C 1-alkenes and macromonomers in the presence of a metallocene catalyst (II). Polymer mixtures containing (I) are also claimed.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-316711

(43) 公開日 平成10年(1998)12月2日

(51) Int.Cl.⁹
C 0 8 F 4/642

識別記号

F I
C 0 8 F 4/642

210/00

210/00

210/14

210/14

212/00

212/00

290/04

290/04

審査請求 未請求 請求項の数10 O L (全 18 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平10-58489

(22) 出願日 平成10年(1998)3月10日

(31) 優先権主張番号 1 9 7 0 9 6 6 7 . 0

(32) 優先日 1997年3月11日

(33) 優先権主張国 ドイツ (D E)

(71) 出願人 590001212

ビーエーエスエフ アクチェンゲゼルシャ
フト

ドイツ連邦共和国 ルートヴィッヒスハー
フェン カールーボッシュューストラーセ
38

(72) 発明者 マンフレート、アルノルト

ドイツ、06217、メルゼブルク、ナウムブ
ルガーシュトラーセ、3

(72) 発明者 オラフ、ヘンシュケ

ドイツ、06110、ハレ、ヴィテシュトラ
ーセ、5

(74) 代理人 弁理士 田代 丞治 (外1名)

(54) 【発明の名称】 メタロセン触媒による櫛形重合体の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 従来のような欠点を除去し、高分子量でかつ重合体鎖のコモノマー分布が均一であり、重合体ブレンドの相溶化剤に適し、しかも生産的製法で製造することができる櫛形共重合体を提供する。

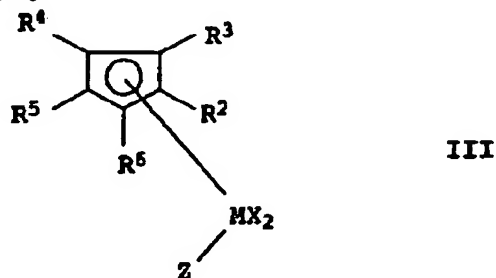
【解決手段】 櫛形重合体を、オレフィン不飽和 C₂ ~ C₁₈ 炭化水素およびビニル芳香族化合物から選ばれた1種以上のモノマー a) を、長鎖 1- (C₂₀ ~ C₄₀) アルケンおよびマクロモノマーから選ばれた1種以上のモノマー b) と、触媒としてメタロセン触媒の存在下に共重合させて製造する。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 オレフィン不飽和 $C_2 \sim C_{18}$ 炭化水素およびビニル芳香族化合物から選ばれた 1 種以上のモノマー a) を、長鎖 1- ($C_{20} \sim C_{40}$) アルケンおよびマクロモノマーから選ばれた 1 種以上のモノマー b) と、触媒の存在下に共重合させる楕形重合体の製造法であって、触媒としてメタロセン触媒を使用することを特徴とする製造法。

【請求項 2】 メタロセン触媒が活性成分として、
A) 式 (III) :

【化 1】



(式中、

Mは、チタン、ジルコニウム、ハフニウム、バナジウム、ニオブまたはタンタルであり、

Xは、弗素、塩素、臭素、沃素、水素、 $C_1 \sim C_{10}$ アルキル、 $C_6 \sim C_{15}$ アリール、アルキル基に 1~10 個の炭素原子およびアリール基に 6~20 個の炭素原子を有するアルキルアリール、 $-OR^7$ または $-NR^7$ R^8 であり、

R^7 および R^8 は、それぞれ $C_1 \sim C_{10}$ アルキル、 $C_6 \sim C_{15}$ アリール、アルキルアリール、アリールアルキル、フルオロアルキルまたはフルオロアリールであり、各基はアルキル基に 1~10 個の炭素原子およびアリー

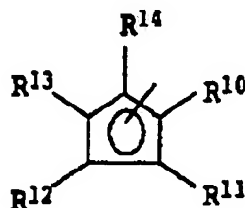
ル基に 6~20 個の炭素原子を有し、

$R^2 \sim R^6$ は、それぞれ水素、 $C_1 \sim C_{10}$ アルキル、5~7 員のシクロアルキル (置換基として $C_1 \sim C_{10}$ アルキルを有してもよい)、 $C_6 \sim C_{15}$ アリールまたはアリールアルキル (2 個の隣接基は一緒に 4~15 個の炭素原子の飽和もしくは不飽和の環状基を形成してもよい)、または $Si(R^9)_3$ であり、

R^9 は、 $C_1 \sim C_{10}$ アルキル、 $C_3 \sim C_{10}$ シクロアルキルまたは $C_6 \sim C_{15}$ アリールであり、

Zは、Xまたは

【化 2】



であり、

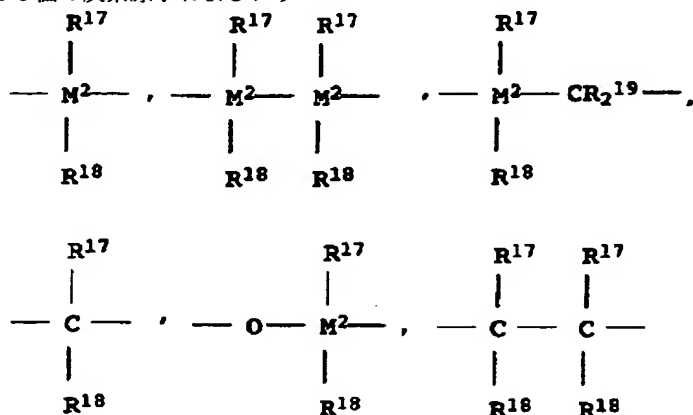
$R^{10} \sim R^{14}$ は、それぞれ水素、 $C_1 \sim C_{10}$ アルキル、置換基として $C_1 \sim C_{10}$ アルキルを有してもよい 5~7 員のシクロアルキル、 $C_6 \sim C_{15}$ アリールまたはアリールアルキル (2 個の隣接基は一緒に 4~15 個の炭素原子の飽和もしくは不飽和の環状基を形成してもよい)、または $Si(R^{15})_3$ であり、

R^{15} は、 $C_1 \sim C_{10}$ アルキル、 $C_6 \sim C_{15}$ アリールまたは $C_3 \sim C_{10}$ シクロアルキルであり、

または、 R^5 および Z は一緒に基 $-R^{16}-A-$ を形成し、

R^{16} は、

【化 3】



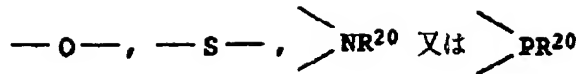
$=BR^{17}$ 、 $=AlR^{17}$ 、 $-Ge-$ 、 $-Sn-$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $=SO$ 、 $=SO_2$ 、 $=NR^{17}$ 、 $=CO$ 、 $=PR^{17}$ または $=P(O)R^{17}$ であり、

R^{17} 、 R^{18} および R^{19} は、同一または異なり、それぞれ水素、ハロゲン、 $C_1 \sim C_{10}$ アルキル、 $C_1 \sim C_{10}$ フルオロアルキル、 $C_6 \sim C_{10}$ フルオロアリール、 $C_6 \sim C_{10}$ アリール、 $C_1 \sim C_{10}$ アルコキシ、 $C_2 \sim C_{10}$ アルケ

ニル、 $C_7 \sim C_{40}$ アリールアルキル、 $C_8 \sim C_{40}$ アリールアルケニルまたは $C_7 \sim C_{40}$ アルキルアリールであり、または 2 個の隣接基はそれらを結合する原子と一緒に環を形成し、

M^2 は、珪素、ゲルマニウムまたは錫であり、Aは、

【化 4】



であり、

R^{20} は、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{10}$ アルキル、 $\text{C}_6 \sim \text{C}_{15}$ アリール、 $\text{C}_3 \sim \text{C}_{10}$ シクロアルキル、アルキルアリールまたは $\text{Si}(\text{R}^{21})_3$ であり、

R^{21} は、水素、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{10}$ アルキル、 $\text{C}_6 \sim \text{C}_{15}$ アリール ($\text{C}_1 \sim \text{C}_4$ アルキルにより置換されてもよい)、または $\text{C}_3 \sim \text{C}_{10}$ シクロアルキルであり、

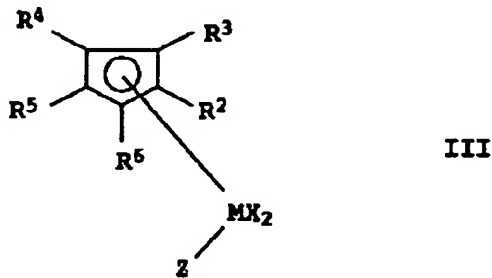
または、 R^5 および R^{13} は一緒に基 $-\text{R}^{16}-$ を形成する) で表されるメタロセン錯体、および
B) メタロセニウムイオンを形成する化合物
を含有することを特徴とする、請求項1に記載の製造法。

【請求項3】 モノマーa) として1- ($\text{C}_2 \sim \text{C}_{10}$) アルケン、モノマーb) としてビニル芳香族マクロモノマーを使用することを特徴とする、請求項1または2に記載の製造法。

【請求項4】 オレフィン不飽和 $\text{C}_2 \sim \text{C}_{18}$ 炭化水素およびビニル芳香族化合物から選ばれた1種以上のモノマーa) を、長鎖1- ($\text{C}_{20} \sim \text{C}_{40}$) アルケンおよびマクロモノマーから選ばれた1種以上のモノマーb) と、メタロセン触媒の存在下に共重合させて得られる梯形重合体。

【請求項5】 メタロセン触媒が活性成分として、
A) 式 (III) :

【化5】



(式中、

Mは、チタン、ジルコニウム、ハフニウム、バナジウム、ニオブまたはタンタルであり、
Xは、弗素、塩素、臭素、沃素、水素、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{10}$ アル

キル、 $\text{C}_6 \sim \text{C}_{15}$ アリール、アルキル基に1~10個の炭素原子およびアリール基に6~20個の炭素原子を有するアルキルアリール、 $-\text{OR}^7$ または $-\text{NR}^7$ R^8 であり、

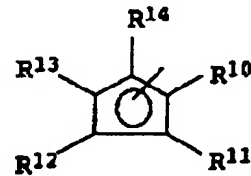
R^7 および R^8 は、それぞれ $\text{C}_1 \sim \text{C}_{10}$ アルキル、 $\text{C}_6 \sim \text{C}_{15}$ アリール、アルキルアリール、アリールアルキル、フルオロアルキルまたはフルオロアリールであり、各基はアルキル基に1~10個の炭素原子およびアリール基に6~20個の炭素原子を有し、

$\text{R}^2 \sim \text{R}^6$ は、それぞれ水素、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{10}$ アルキル、5~7員のシクロアルキル (置換基として $\text{C}_1 \sim \text{C}_{10}$ アルキルを有してもよい)、 $\text{C}_6 \sim \text{C}_{15}$ アリールまたはアリールアルキル (2個の隣接基は一緒に4~15個の炭素原子の飽和もしくは不飽和の環状基を形成してもよい)、または $\text{Si}(\text{R}^9)_3$ であり、

R^9 は、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{10}$ アルキル、 $\text{C}_3 \sim \text{C}_{10}$ シクロアルキルまたは $\text{C}_6 \sim \text{C}_{15}$ アリールであり、

Zは、Xまたは

【化6】



であり、

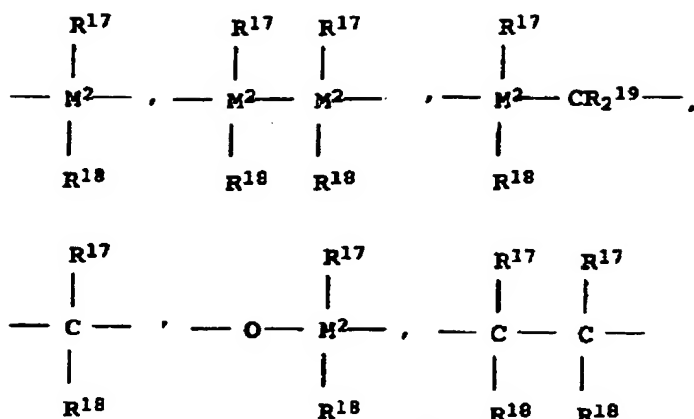
$\text{R}^{10} \sim \text{R}^{14}$ は、それぞれ水素、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{10}$ アルキル、置換基として $\text{C}_1 \sim \text{C}_{10}$ アルキルを有してもよい5~7員のシクロアルキル、 $\text{C}_6 \sim \text{C}_{15}$ アリールまたはアリールアルキル (2個の隣接基は一緒に4~15個の炭素原子の飽和もしくは不飽和の環状基を形成してもよい)、または $\text{Si}(\text{R}^{15})_3$ であり、

R^{15} は、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{10}$ アルキル、 $\text{C}_6 \sim \text{C}_{15}$ アリールまたは $\text{C}_3 \sim \text{C}_{10}$ シクロアルキルであり、

または、 R^5 および Z は一緒に基 $-\text{R}^{16}-\text{A}-$ を形成し、

R^{16} は、

【化7】



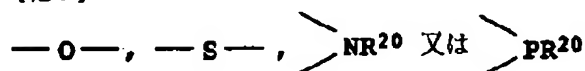
$=\text{BR}^{17}$ 、 $=\text{AlR}^{17}$ 、 $-\text{Ge}-$ 、 $-\text{Sn}-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $=\text{SO}$ 、 $=\text{SO}_2$ 、 $=\text{NR}^{17}$ 、 $=\text{CO}$ 、 $=\text{PR}^{17}$ または $=\text{P}(\text{O})\text{R}^{17}$ であり、

R^{17} 、 R^{18} および R^{19} は、同一または異なり、それぞれ水素、ハロゲン、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{10}$ アルキル、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{10}$ フルオロアルキル、 $\text{C}_6 \sim \text{C}_{10}$ フルオロアリール、 $\text{C}_6 \sim \text{C}_{10}$ アリール、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{10}$ アルコキシ、 $\text{C}_2 \sim \text{C}_{10}$ アルケニル、 $\text{C}_7 \sim \text{C}_{40}$ アリールアルキル、 $\text{C}_8 \sim \text{C}_{40}$ アリールアルケニルまたは $\text{C}_7 \sim \text{C}_{40}$ アルキルアリールであり、または2個の隣接基はそれらを結合する原子と一緒に環を形成し、

M^2 は、珪素、ゲルマニウムまたは錫であり、

Aは、

【化8】



であり、

R^{20} は、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{10}$ アルキル、 $\text{C}_6 \sim \text{C}_{15}$ アリール、 $\text{C}_3 \sim \text{C}_{10}$ シクロアルキル、アルキルアリールまたは $\text{Si}(\text{R}^{21})_3$ であり、

R^{21} は、水素、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{10}$ アルキル、 $\text{C}_6 \sim \text{C}_{15}$ アリール ($\text{C}_1 \sim \text{C}_4$ アルキルにより置換されてもよい)、または $\text{C}_3 \sim \text{C}_{10}$ シクロアルキルであり、

または、 R^5 および R^{13} は一緒に基 $-\text{R}^{16}-$ を形成する) で表されるメタロセン錯体、および

B) メタロセニウムイオンを形成する化合物

を含有することを特徴とする、請求項4に記載の櫛形重合体。

【請求項6】 モノマーa) として1-($\text{C}_2 \sim \text{C}_{10}$) アルケンを、モノマーb) としてビニル芳香族マクロモノマーを使用することを特徴とする、請求項4または5に記載の櫛形重合体。

【請求項7】 重合体ブレンドの相溶化剤として請求項5または6に記載の櫛形重合体を使用する方法。

【請求項8】 重合体ブレンドがオレフィン重合体とビニル芳香族化合物重合体とのブレンドであることを特徴とする、請求項7に記載の櫛形重合体を使用する方法。

【請求項9】 請求項4～6のいずれか1項に記載の櫛

形重合体を含有する重合体ブレンド。

【請求項10】 請求項4～6のいずれか1項に記載の櫛形重合体を0.001～50重量%含有することを特徴とする、請求項9に記載の重合体ブレンド。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、オレフィン不飽和 $\text{C}_2 \sim \text{C}_{18}$ 炭化水素およびビニル芳香族化合物から選ばれた1種以上のモノマーa) を、長鎖1-($\text{C}_{20} \sim \text{C}_{40}$) アルケンおよびマクロモノマーから選ばれた1種以上のモノマーb) と、触媒の存在下に共重合させる櫛形重合体の製造法に関する。また、本発明は、オレフィン不飽和 $\text{C}_2 \sim \text{C}_{18}$ 炭化水素およびビニル芳香族化合物から選ばれた1種以上のモノマーa) を、長鎖1-($\text{C}_{20} \sim \text{C}_{40}$) アルケンおよびマクロモノマーから選ばれた1種以上のモノマーb) と、触媒の存在下に共重合させて得られる櫛形重合体 (以下、新規櫛形重合体と称する)、櫛形重合体を重合体ブレンドの相溶化剤として使用する方法、および新規櫛形重合体を含有する重合体ブレンド (以下、新規重合体ブレンドと称する) に関する。

【0002】

【従来の技術】 プラスチックスの望ましい性質を得るために、異なる物性を有する純重合体を混合することは、プラスチック技術において通常行われることである。しかしながら、それらの異なる構造のために、多くの純重合体、例えばポリオレフィンおよびポリスチレンは均一に混合しない。不均一重合体ブレンドは一般的にブレンドの基礎重合体よりも劣った機械的および/または光学的性質を有する。異なる重合体の混合性は、相溶化剤を用いることにより増加できることは知られている。

【0003】 しかしながら、それらの機能をなすために相溶化剤が保有すべき構造を予測することは未だ不可能である。

【0004】 通常非極性のポリオレフィン/ポリスチレンブレンドの相溶化剤は完全には研究されていない。

【0005】 米国特許第3,989,768号には、バナジウム触媒の存在下におけるエチレンおよびプロピレンと末端アリル基をもつ α -メチルスチレンのマクロモノ

ノマーとの共重合が記載されている。しかしながら、この製法は若干の欠点がある。一方、バナジウム触媒は十分に生産的でない。即ち、重合体の収率が満足できるものではない。さらに、重合体鎖へのマクロモノマーの組入れが十分に均一でなく、共重合体の分子量は特に重合体ブレンドに適用するにはなお不十分である。

【発明が解決しようとする課題】本発明の課題は、前記のような欠点を除去し、高分子量でかつ重合体鎖のコモノマー分布が均一であり、重合体ブレンドの相溶化剤に適し、しかも生産的方法で製造することができる櫛形共重合体を提供することである。

【0006】

【課題を解決するための手段】我々は、このような課題がオレフィン不飽和 $C_2 \sim C_{18}$ 炭化水素およびビニル芳香族化合物から選ばれた1種以上のモノマーa)を、長鎖1- ($C_{20} \sim C_{40}$)アルケンおよびマクロモノマーから選ばれた1種以上のモノマーb)と、メタロセン触媒の存在下に共重合させる櫛形重合体の製造法により達成されることを見出した。また、我々は、オレフィン不飽和 $C_2 \sim C_{18}$ 炭化水素およびビニル芳香族化合物から選ばれた1種以上のモノマーa)を、長鎖1- ($C_{20} \sim C_{40}$)アルケンおよびマクロモノマーから選ばれた1種以上のモノマーb)と、メタロセン触媒の存在下に共重合させて得られる櫛形重合体、櫛形重合体を重合体ブレンドの相溶化剤として使用する方法、および櫛形重合体を含む重合体ブレンドを見出した。

【0007】新規櫛形重合体は、限定された長さの少なくとも1つの、好ましくは多数の側鎖を分枝する主鎖を有する。

【0008】新規製造法において、このような櫛形重合体は、概して新規櫛形重合体の主鎖を形成するモノマーa)と、概して側鎖を形成する長鎖モノマーb)とを、メタロセン触媒の存在下に共重合させて得られる。

【0009】モノマーa)はメタロセン触媒を用いて重合可能な全てのモノマーであり、好ましくは末端の炭素-炭素二重結合、特にビニルまたはビニリデン型を有するものである。

【0010】適当なモノマーa)は、環状または好ましくは線状構造を有するオレフィン不飽和 $C_2 \sim C_{18}$ 炭化水素、および $C_8 \sim C_{16}$ ビニル芳香族化合物である。 $C_2 \sim C_{18}$ 炭化水素の例は、線状または環状 $C_2 \sim C_{18}$ モノマーおよび線状または環状 $C_4 \sim C_{18}$ ポリエン、好ましくはジエンである。

【0011】適当なオレフィン不飽和炭化水素は、1- ($C_2 \sim C_{10}$)アルケン、例えばエチレン、プロピレン、1-ブテン、イソブテン、1-ヘキセン、1-オクテン、1-デセン、シクロペンテン、シクロヘキセン、シクロオクテン、ノルボルネン、1, 3-ブタジエン、1, 5-シクロオクタジエン、ノルボルナジエン、5-ビニル-2-ノルボルネン、5-フェニル-2-ノルボ

ルネンおよびジメタノオクタヒドロナフタリンである。

【0012】極めて好ましいモノマーa)は、エチレン、プロピレン、1-ブテン、1-ヘキセンおよびノルボルネンである。

【0013】適当なビニル芳香族化合物の例は、スチレン、 α -メチルスチレン、ジビニルベンゼンおよび2-ビニルナフタリンである。

【0014】好ましいビニル芳香族モノマーa)はスチレンである。

【0015】記載のモノマーa)は勿論共重合のために混合物として用いることもでき、この場合、混合比は臨界的でない。好ましい混合物はプロピレンと、グループa)のその他のモノマー、好ましくはエチレン、1-ブテン、1-ヘキセン、1-オクテンまたはノルボルネンとの混合物である。

【0016】しかしながら、極めて好ましくは唯一のモノマーa)が重合体主鎖の合成に使用され、特にプロピレンがモノマーa)として使用される。

【0017】適当なモノマーb)は、メタロセン触媒の存在下にモノマーa)と共重合可能なものである。このようなモノマーは、好ましくは末端の炭素-炭素二重結合、特にビニルまたはビニリデン型のものを有する。モノマーb)をモノマーa)と区別する特徴は、一般的にその鎖長または重合度である。モノマーb)は通常モノマーa)よりも高分子量である。好ましくは、モノマーb)の分子量 M_n はモノマーa)より3~2000倍大きい。

【0018】適当なモノマーb)は長鎖 $C_{20} \sim C_{40}$ モノオレフィン、例えば1-エイコセンである。

【0019】しかしながら、特に好ましいモノマーb)はマクロモノマー、即ちモノマーから構成され、官能性の共重合可能な鎖端部、好ましくは末端ビニルまたはビニリデン基を有するオリゴマーである。

【0020】マクロモノマーの基礎となるモノマーはモノマーa)から選択してもよい。マクロモノマーはこれらのモノマーのホモオリゴマーまたはコオリゴマーであってもよいが、好ましくはホモオリゴマーである。マクロモノマーの基礎となる好ましいモノマーは、カチオンまたはアニオン開始されるリビング重合により重合されるものである。それ故、適当なモノマーb)はビニル芳香族炭化水素、好ましくはスチレン、または α -メチルスチレン、2-ビニルナフタリン、1, 3-ブタジエン、イソプレンおよびイソブチレンである。

【0021】イソブチレンは、J. P. Kennedy等、Polymer 6巻(1995)、579頁以降に記載されるように、通常、リビングカチオン重合により重合され、分子量300~50000、好ましくは1000~20000 g/molを有するポリイソブチレンを生じる。このようにして得られるポリイソブチレンの分子量分布 M_w/M_n は一般に1.05~2.0であ

る。使用する開始剤は2-クロロ-2, 4, 4-トリメチルペンタンであってよく、リビング重合体は不飽和末端基を導入するための官能化剤としてのアリルシラン、例えばアリルトリメチルシランと通常反応させる。

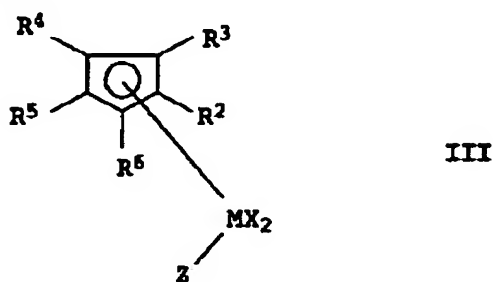
【0022】スチレンは、M. Swarc、J. Am. Chem. Soc.、78巻、(1956)、2656頁以降に記載されるように通常、例えばn-ブチルリチウムまたはsec.-ブチルリチウムを開始剤としてリビングアニオン重合により重合され、ポリスチレンアニオンを生成する。次いで、リビング重合体鎖は、一般的に分子量 M_n 300~50000、好ましくは1000~20000g/molおよび分子量分布 M_w/M_n 1.05~1.5を有し、概して鎖端部で官能化される。このために、リビングポリスチレンアニオンは一般的に求電子アリルまたはビニル化合物、例えば塩化アリルまたは塩化ビニルベンジルと反応させられる。

【0023】平均分子量 M_w および M_n 並びに分子量分布 M_w/M_n は、一般に高温ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)法により、標準物質としてポリスチレンを有する1, 2, 4-トリクロロベンゼンで135℃において測定する。新規重合法はメタロセン触媒の存在下を実施される。メタロセン触媒とは、少なくとも1種のシクロペンタジエニル配位子またはシクロペンタジエニル構造単位から導かれる少なくとも1種の配位子を有する触媒活性遷移金属化合物を意味する。通常、触媒はメタロセンカチオンを形成する化合物を含有し、この化合物は共触媒とも称せられる。

【0024】メタロセン触媒の基礎となる特に適当なメタロセン錯体は式III

【0025】

【化9】

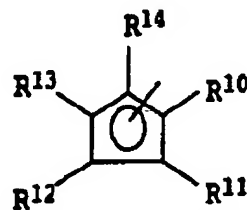


(式中、Mは、チタン、ジルコニウム、ハフニウム、バナジウム、ニオブまたはタンタルであり、Xは、弗素、塩素、臭素、沃素、水素、 $C_1 \sim C_{10}$ アルキル、 $C_6 \sim C_{15}$ アリール、アルキル基に1~10個の炭素原子およびアリール基に6~20個の炭素原子を有するアルキルアリール、 $-OR^7$ または $-NR^7R^8$ であり、 R^7 および R^8 は、それぞれ $C_1 \sim C_{10}$ アルキル、 $C_6 \sim C_{15}$ アリール、アルキルアリール、アリールアルキル、フルオロアルキルまたはフルオロアリールであり、各基はアルキル基に1~10個の炭素原子およびアリール基に6~20個の炭素原子を有し、 $R^2 \sim R^6$ は、それぞれ水素、 $C_1 \sim C_{10}$ アルキル、5~7員のシクロアルキル

(置換基として $C_1 \sim C_{10}$ アルキルを有してもよい)、 $C_6 \sim C_{15}$ アリールまたはアリールアルキル(2個の隣接基は一緒に4~15個の炭素原子の飽和もしくは不飽和の環状基を形成してもよい)、または $Si(R^9)_3$ であり、 R^9 は、 $C_1 \sim C_{10}$ アルキル、 $C_3 \sim C_{10}$ シクロアルキルまたは $C_6 \sim C_{15}$ アリールであり、Zは、Xまたは

【0026】

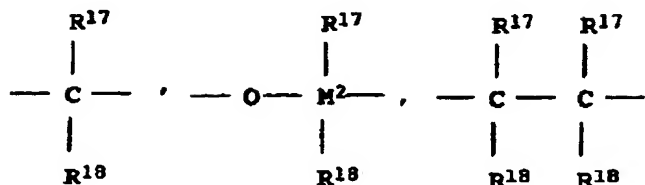
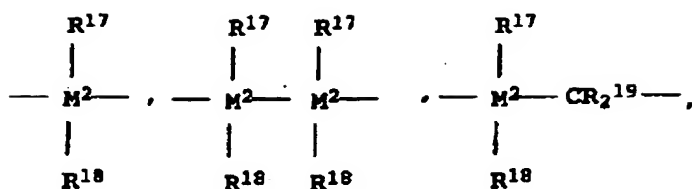
【化10】



であり、 $R^{10} \sim R^{14}$ は、それぞれ水素、 $C_1 \sim C_{10}$ アルキル、置換基として $C_1 \sim C_{10}$ アルキルを有してもよい5~7員のシクロアルキル、 $C_6 \sim C_{15}$ アリールまたはアリールアルキル(2個の隣接基は一緒に4~15個の炭素原子の飽和もしくは不飽和の環状基を形成してもよい)、または $Si(R^{15})_3$ であり、 R^{15} は、 $C_1 \sim C_{10}$ アルキル、 $C_6 \sim C_{15}$ アリールまたは $C_3 \sim C_{10}$ シクロアルキルであり、または、 R^5 およびZと一緒に基 $-R^{16}-A-$ を形成し、 R^{16} は、

【0027】

【化11】



=BR¹⁷、=AlR¹⁷、-Ge-、-Sn-、-O-、
-S-、=SO、=SO₂、=NR¹⁷、=CO、=PR¹⁷
または=P(O)R¹⁷であり、R¹⁷、R¹⁸およびR¹⁹
は、同一または異なり、それぞれ水素、ハロゲン、C₁
～C₁₀アルキル、C₁～C₁₀フルオロアルキル、C₆～
C₁₀フルオロアリアル、C₆～C₁₀アリアル、C₁～C₁₀
アルコキシ、C₂～C₁₀アルケニル、C₇～C₄₀アリ
ールアルキル、C₈～C₄₀アリアルアルケニルまたはC₇
～C₄₀アルキルアリアルであり、または2個の隣接基
はそれらを結合する原子と一緒に環を形成し、M²は、
珪素、ゲルマニウムまたは錫であり、Aは、

【0028】

【化12】

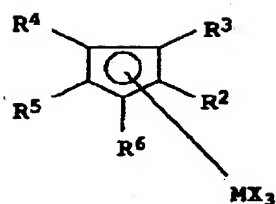


であり、R²⁰は、C₁～C₁₀アルキル、C₆～C₁₅アリ
ール、C₃～C₁₀シクロアルキル、アルキルアリアルま
たはSi(R²¹)₃であり、R²¹は、水素、C₁～C₁₀
アルキル、C₆～C₁₅アリアル（C₁～C₄アルキルに
より置換されてもよい）、またはC₃～C₁₀シクロアル
キルであり、または、R⁵およびR¹³と一緒に基-R¹⁶
を形成する）で表されるメタロセン錯体である。

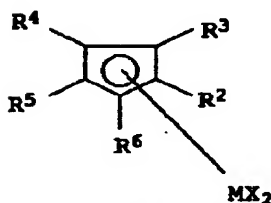
【0029】式IIIのメタロセン錯体中、

【0030】

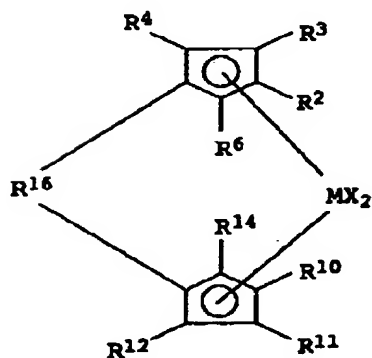
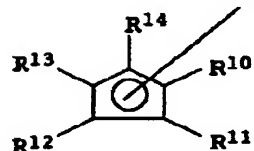
【化13】



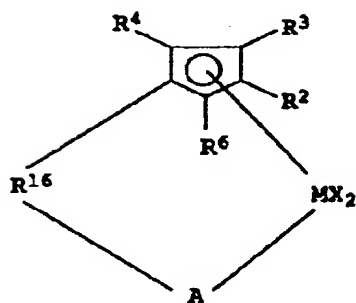
IIIa



IIIb,



IIIc 及び



IIId

が好ましい。

【0031】特に好ましい遷移金属錯体は、配位子として、互いに架橋された2つの芳香族環系を含有するもの、即ち、特に式IIIcおよびIIIdの遷移金属錯体である。

【0032】基Xは同一または異なるものであるが、同一のものが好ましい。

【0033】式IIIaの特に好ましい化合物は、Mは、チタン、ジルコニウムまたはハフニウムであり、Xは、塩素、C₁～C₄アルキルまたはフェニルであり、

R²～R⁶は、それぞれ水素またはC₁～C₄アルキルであるものである。

【0034】式IIIbの特に好ましい化合物は、Mは、チタン、ジルコニウムまたはハフニウムであり、Xは、塩素、C₁～C₄アルキルまたはフェニルであり、R²～R⁶は、それぞれ水素、C₁～C₄アルキルまたはSi(R⁹)₃であり、R¹⁰～R¹⁴は、水素、C₁～C₄アルキルまたはSi(R¹⁵)₃であるものである。

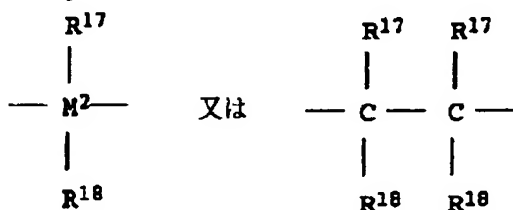
【0035】式IIIbの特に適当な化合物は、シクロペンタジエニル基が同一のものである。

【0036】特に適当な化合物の例は次のものを含む：
ビス（シクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロリド、ビス（ペンタメチルシクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロリド、ビス（メチルシクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロリド、ビス（エチルシクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロリド、ビス（*n*-プロピルシクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロリド、ビス（トリメチルシリルシクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロリド、および対応するジメチルジルコニウム化合物である。

【0037】式I I I cの特に適当な化合物は、 R^2 および R^{10} は、同一であって、それぞれ水素または $C_1 \sim C_{10}$ アルキルであり、 R^6 および R^{14} は、同一であって、それぞれ水素、メチル、エチル、イソプロピルまたは *tert*、*n*-ブチルであり、 R^4 および R^{12} はそれぞれ $C_1 \sim C_4$ アルキル、 R^3 および R^{11} はそれぞれ水素または2個の隣接基、一方の R^3 および R^4 並びに他方の R^{11} および R^{12} は一緒に4～12個の炭素原子を有する環状基を形成し、 R^{16} は、

【0038】

【化14】



であり、 M^2 は、チタン、ジルコニウムまたはハフニウムであり、 X は、塩素、 $C_1 \sim C_4$ アルキルまたはフェニルであるものである。

【0039】特に適当な錯体化合物の例は次のものを含む：ジメチルシランジイルビス（シクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロリド、ジメチルシランジイルビス（インデニル）ジルコニウムジクロリド、ジメチルシランジイルビス（テトラヒドロインデニル）ジルコニウムジクロリド、エチレンビス（シクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロリド、エチレンビス（インデニル）

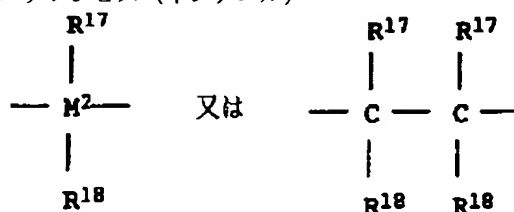
ジルコニウムジクロリド、エチレンビス（テトラヒドロインデニル）ジルコニウムジクロリド、テトラメチルエチレン-9-フルオレニルシクロペンタジエニルジルコニウムジクロリド、ジメチルシランジイルビス（3-*tert*、*n*-ブチル-5-メチルシクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロリド、ジメチルシランジイルビス

（3-*tert*、*n*-ブチル-5-エチルシクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロリド、ジメチルシランジイルビス（2-メチルインデニル）ジルコニウムジクロリド、ジメチルシランジイルビス（2-イソプロピルインデニル）ジルコニウムジクロリド、ジメチルシランジイルビス（2-*tert*、*n*-ブチルインデニル）ジルコニウムジクロリド、ジエチルシランジイルビス（2-メチルインデニル）ジルコニウムジクロリド、ジメチルシランジイルビス（3-メチル-5-メチルシクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロリド、ジメチルシランジイルビス（3-エチル-5-イソプロピルシクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロリド、ジメチルシランジイルビス（2-メチルインデニル）ジルコニウムジクロリド、ジメチルシランジイルビス（2-メチルベンズインデニル）ジルコニウムジクロリド、ジメチルシランジイルビス（2-エチルベンズインデニル）ジルコニウムジクロリド、メチルフェニルシランジイルビス（2-エチルベンズインデニル）ジルコニウムジクロリド、メチルフェニルシランジイルビス（2-メチルベンズインデニル）ジルコニウムジクロリド、ジフェニルシランジイルビス（2-メチルベンズインデニル）ジルコニウムジクロリド、ジフェニルシランジイルビス（2-エチルベンズインデニル）ジルコニウムジクロリド、およびジメチルシランジイルビス（2-メチルインデニル）ハフニウムジクロリドおよび対応するジメチルジルコニウム化合物である。

【0040】式I I I dの特に適当な化合物は、 M は、チタンまたはジルコニウムであり、 X は、塩素、 $C_1 \sim C_4$ アルキルまたはフェニルであり、 R^{16} は、

【0041】

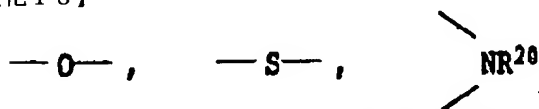
【化15】



であり、 A は、

【0042】

【化16】



であり、 $R^2 \sim R^4$ および R^6 は、それぞれ水素、 C_1

$\sim C_{10}$ アルキル、 $C_3 \sim C_{10}$ シクロアルキル、 $C_6 \sim C_{15}$ アリールまたは $Si(R^9)_3$ 、または2個の隣接基は4～12個の炭素原子の環状基を形成するものである。

【0043】このような錯体化合物の合成は公知の方法によって行うことができ、適当に置換された環状炭化水素アニオンとチタン、ジルコニウム、ハフニウム、バ

ナジウム、ニオブまたはタンタルのハロゲン化物との反応が好ましい。

【0044】適当な製造法の例は、とりわけ、J. Organometal. Chem. 369 (1989)、359～370に記載されている。

【0045】異なるメタロセン錯体の混合物を使用してもよい。

【0046】新規製造法により製造される触媒は、更なる成分としてメタロセニウムイオン形成化合物を含有する。

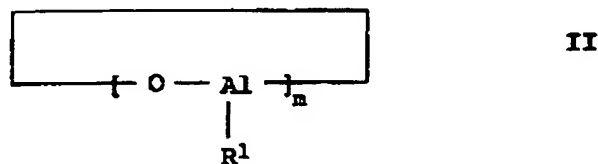
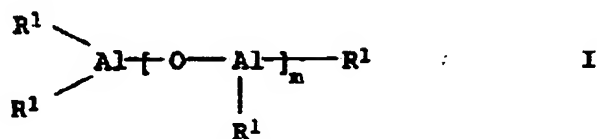
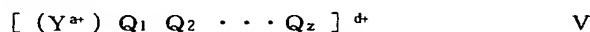
【0047】適当なメタロセニウムイオン形成化合物は、強い、中性のルイス酸、ルイス酸カチオンを有するイオン化合物およびカチオンとしてのブレンステッド酸を有するイオン化合物である。

【0048】好ましい強い、中性のルイス酸は式IV

(式中、 M^3 は、周期表のIII主族元素、特にB、AlまたはGa、好ましくはBであり、 X^1 、 X^2 および X^3 は、それぞれ水素、 $C_1 \sim C_{10}$ アルキル、 $C_6 \sim C_{15}$ アリール、アルキルアリール、アリールアルキル、ハロアルキルまたはハロアリール (各基はアルキル基に1～10個の炭素原子およびアリール基に6～20個の炭素原子を有する)、または弗素、塩素、臭素または沃素、特にハロアリール、好ましくはペンタフルオロフェニルである) で表される化合物である。

【0049】特に好ましい式IVの化合物は X^1 、 X^2 および X^3 が同一のもの、好ましくはトリス (ペンタフルオロフェニル) ボランである。

【0050】ルイス酸カチオンを有する適当なイオン化合物は式V



(式中、 R^1 は、 $C_1 \sim C_4$ アルキル、好ましくはメチルまたはエチルであり、 m は5～30、好ましくは10～25の整数である) で表される開鎖状または環状アルミノキサン化合物である。

【0055】このようなアルミノキサン化合物オリゴマーの製造は、通常トリアルキルアルミニウム溶液と水を反応させる。これは、とりわけ、欧州特許出願公開第284708号および米国特許第4,794,096号に記載されている。

(式中、Yは、周期表のI～VI主族またはI～VII副族の元素であり、 $Q_1 \sim Q_z$ は、それぞれ単一の負電荷を有する基、例えば $C_1 \sim C_{28}$ アルキル、 $C_6 \sim C_{15}$ アリール、アルキルアリール、アリールアルキル、ハロアルキルまたはハロアリール (各基はアリール基に6～20個の炭素原子およびアルキル基に1～28個の炭素原子を有する)、 $C_1 \sim C_{10}$ アルキル基により置換されてもよい $C_1 \sim C_{10}$ シクロアルキル、またはハロゲン、 $C_1 \sim C_{28}$ アルコキシ、 $C_6 \sim C_{15}$ アリールオキシ、シリルまたはメルカプチルであり、 a は1～6の整数であり、 z は0～5の整数であり、 d は差 $a - z$ に相当するが、 d は1より大または1に等しい) で表される化合物である。

【0051】カルボニウムカチオン、オキシニウムカチオンおよびスルホニウムカチオンおよびカチオン遷移金属錯体が特に適当である。トリフェニルメチルカチオン、銀カチオンおよび1,1'-ジメチルフェロセニルカチオンは特別な例である。これらは好ましくは非配位の反対イオンを有し、特にPCT国際公開WO91/09882号にも記載されるようにホウ素化合物、好ましくはテトラキス (ペンタフルオロフェニル) ボラートである。

【0052】カチオンとしてのブレンステッド酸、好ましくは非配位の反対イオンを有するイオン化合物はPCT国際公開WO91/09882号に記載され、好ましいカチオンはN, N-ジメチルアニリニウムである。

【0053】特に適当なメタロセニウムイオン形成化合物は式IまたはII

【0054】

【化17】

【0056】概して、アルミノキサン化合物オリゴマーは、鎖長の異なる線状および環状鎖分子の混合物として存在する。それ故、 m は平均値といえる。アルミノキサン化合物は他の金属アルキル、好ましくはアルキルアルミニウムとの混合物であってもよい。

【0057】さらに、アリールオキシアルミノキサン (米国特許第5,391,793号記載)、アミノアルミノキサン (米国特許第5,371,260号記載)、アミノアルミノキサンヒドロクロリド (欧州特許出願公

開第633264号記載)、シリルオキシアルミノキサン(欧州特許出願公開第621279号記載)、またはこれらの混合物はメタロセニウムイオン形成化合物として使用され得る。

【0058】特に好ましいメタロセン錯体はエチレンビス(インデニル)ハフニウムジクロリドおよびジメチルシランジイルビス(2-メチル-4, 5-ベンズインデニル)ジルコニウムジクロリドである。極めて好ましいメタロセン触媒はエチレン(ビスインデニル)ハフニウムジクロリド/メチルアルミノキサンおよびジメチルシランジイルビス(2-メチル-4, 5-ベンズインデニル)ジルコニウムジクロリド/メチルアルミノキサン触媒である。

【0059】本発明による櫛形重合体の新規製造法は、概して $-50\sim 300^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは $0\sim 150^{\circ}\text{C}$ 、特に $0\sim 100^{\circ}\text{C}$ 、および $0.01\sim 3000$ 、好ましくは $0.1\sim 100$ 、特に $0.1\sim 50$ パーセントで実施される。

【0060】重合は溶液、懸濁液、液体モノマーまたは気相で行うことができる。重合は好ましくは溶液または液体モノマーで行われる。溶液重合の適当な溶媒は脂肪族または芳香族有機溶媒であり、これはハロゲン化されていてもよい。例としては、トルエン、エチルベンゼン、クロロベンゼンおよびヘプタンが挙げられる。

【0061】新規重合法は連続法またはバッチ法で行うことができる。適当な反応機は連続操作式攪拌釜を含み、連結された多数の攪拌釜(反応機カスケード)、さらに管状反応機またはループ状反応機も可能である。

【0062】重合中のモノマーa)対モノマーb)の比率は臨界的でない。一般に、モノマーa)全量対モノマーb)全量のモル比は、 $0.1\sim 100$ 、好ましくは $1\sim 50$ に選択される。

【0063】モノマーb)の転化率は通常 $1\sim 100$ 、好ましくは $5\sim 90$ 重量%である。新規櫛形重合体中の化学結合されたモノマーb)の割合は、高温ゲルパーミエーションクロマトグラフィー法により、櫛形重合体に対して得られた曲線下の面積を単独重合体標準物質の面積と比較して求められ、 $0.5\sim 90$ 、好ましくは $5\sim 75$ 重量%である。

【0064】新規櫛形重合体の平均分子量 M_w および M_n 並びに分子量分布 M_w/M_n は、一般に高温ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)法により、標準物質としてポリスチレンを用い、 $1, 2, 4$ -トリクロロベンゼン、 135°C で求める。

【0065】新規櫛形重合体の平均分子量 M_w は、概して $5000\sim 1000000$ 、好ましくは $10000\sim 500000\text{ g/mol}$ である。新規共重合体の分子量分布 M_w/M_n は、通常 $1.4\sim 10$ 、好ましくは $1.4\sim 3$ である。

【0066】新規櫛形重合体は、通常融点が $20\sim 16$

0°C 、好ましくは $80\sim 155^{\circ}\text{C}$ であり、1つのガラス転移温度または多数の分離したガラス転移温度、好ましくは2つの分離したガラス転移温度が $-100\sim 250^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは $-70\sim 100^{\circ}\text{C}$ (示差走査熱量測定法、DSCにより測定)である。

【0067】極めて好ましい新規櫛形重合体は、ポリプロピレン主鎖およびポリスチレンまたはポリイソブチレンのどちらかの側鎖を有するものである。この共重合体の分子量 M_w は $5000\sim 1000000$ 、好ましくは $10000\sim 500000\text{ g/mol}$ 、側鎖の分子量 M_n は $500\sim 50000$ 、好ましくは $2000\sim 20000\text{ g/mol}$ および側鎖の基礎となるマクロモノマーの分子量分布は通常 $1.05\sim 2.0$ 、好ましくは $1.05\sim 1.4$ である。櫛形重合体の側鎖の割合および好ましい新規櫛形重合体の全分子量 M_n から計算されたグラフト分枝数は、 $0.05\sim 50$ 、好ましくは $1\sim 20$ であり、化学結合されたマクロモノマーポリスチレンまたはポリイソブチレンの割合は $0.5\sim 90$ 、好ましくは $5\sim 75$ 重量%である。

【0068】ポリプロピレン主鎖およびポリスチレンまたはポリイソブチレンの側鎖を有する好ましい新規櫛形重合体は、通常融点 $100\sim 160^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは $120\sim 155^{\circ}\text{C}$ 、およびガラス転移温度 $-70\sim 100^{\circ}\text{C}$ を有する。

【0069】さらに、新規櫛形重合体は、全重合体量に対して、未転化モノマーb) $5\sim 50$ 重量%を含有するが、モノマーb)を実質的に含まないのが好ましい。

【0070】新規櫛形重合体は2種以上の成分からなる重合体ブレンドに相溶化剤として使用することができる。原則として全ての重合体、即ち熱可塑性プラスチック、例えばポリオレフィン、ポリスチレン、ポリアミド、ポリエステル、ポリカーボネートおよびポリビニルクロリド、およびエラストマー、例えばポリイソブチレン、ポリブタジエンおよびポリイソプレンを重合体ブレンドの成分として使用し得る。新規櫛形重合体は非極性炭化水素重合体を含む重合体ブレンド、特にオレフィン重合体およびポリビニル芳香族を含む重合体ブレンドに有利に用いられる。適当なポリオレフィンは、HDP E、LLDPEまたはLDPEのようなポリエチレン型、さらに、プロピレンの単独重合体もしくは共重合体、またはポリイソブチレンである。これらの重合体は当業者には公知であり、例えばUllmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry、21巻、487~577頁、VCH(1992)に記載される。ポリビニル芳香族の特別の例は、同様に当業者には公知であるスチレンまたは α -メチルスチレンの単独重合体または共重合体である。新規櫛形重合体、特にポリプロピレン主鎖およびポリスチレンまたはポリイソブチレンの側鎖を有するものは、プロピレン重合体特にプロピレン単独重合体および

スチレン重合体特にスチレン単独重合体を含む重合体ブレンドに特に好ましく用いられる。

【0071】重合体ブレンドの基礎重合体の比率は概して臨界的でない。プロピレン重合体およびスチレン重合体を含む重合体ブレンドの場合、比率は、例えば1～99、好ましくは5～20重量%である。

【0072】重合体ブレンド、特にプロピレン重合体およびスチレン重合体からなるブレンドにおいて、新規梯形重合体、特にポリプロピレン主鎖およびポリスチレンまたはポリイソブチレンの側鎖を有するものの含有量は臨界的でない。それは、基礎重合体の全量に対して、通常0.001～50、好ましくは0.2～20重量%である。

【0073】さらに、新規重合体ブレンドはプラスチック工業において知られている通常添加剤の慣用量を含有することができる。

【0074】新規梯形重合体は、一般的に、とりわけ新規重合体ブレンドから作成された試験片の剛性、引張強度および/または破断伸度の改善をもたらす。

【0075】(実施例)

A) マクロモノマーの製造

実施例1

末端ビニル基を有するスチレンマクロモノマーの製造
乾燥トルエン200mlおよびマクロモノマーSIに対して新たに蒸留されたスチレン18ml(157mmol)およびマクロモノマーSOに対して新たに蒸留されたスチレン19.4ml(169mmol)をアルゴン流で洗った乾燥フラスコに導入した。

【0076】次いで、sec. -ブチルリチウムの2Mトルエン溶液数滴を薄色が安定状態になるまで25℃で添加した。その後、開始剤溶液2mlを加えた。

【0077】1時間後、混合物を-78℃に冷却し、THF100mlで希釈した。それから、リビングポリア

ニオン溶液を、同様に-78℃に冷却された、トルエン100ml中臭化アリル7ml(80mmol)およびTHF100mlの溶液に添加した。

【0078】16.3gの完全にアリル官能化されたポリスチレンSI($M_n=4000g/mol$ 、 $M_w/M_n=1.08$)および17.5gのSOを得た。

【0079】生成したスチレンマクロモノマーの性質を表1に示す。

【0080】実施例2

末端ビニル基を有するイソブチレンマクロモノマーの製造

乾燥フラスコをアルゴン流で洗い、乾燥塩化メチレン250ml、2,2'-ビピリジル0.75g(4.5mmol)および乾燥n-ヘキサン350mlを導入した。次いで、混合物を-78℃に冷却した。

【0081】四塩化チタン12ml(0.11mol)および5分後、塩化メチレン6ml中2-クロロ-2,4,4-トリメチルペンタン1.5gおよびn-ヘキサン9ml(6.75mmol)の溶液10mlを加えた。その後、マクロモノマーIBIに対してイソブテン44ml(31.7g)およびマクロモノマーIBIIに対して71ml(51.3g)を滴下した。

【0082】10分後、アリルトリメチルシラン5g(43mmol)を添加し、さらに30分後にメタノール50mlを添加した。

【0083】処理後、31gの完全にアリル官能化されたポリイソブチレンIBI($M_n=4700g/mol$ 、 $M_w/M_n=1.16$)および50gのマクロモノマーIBIIを得た。

【0084】生成したイソブチレンマクロモノマーの性質を表1に示す。

【0085】

【表1】

表1:

末端ビニル基を有するポリスチレンおよびポリイソブチレンのマクロモノマー

記号 ^{a)}	M_n (g/mol)	M_w (g/mol)	M_w/M_n	未塩基	官能価 (%)
SO	4300	4600	1.06	ビニルベンジル ^{b)}	> 95
SI	4000	4400	1.08	アリル	> 95
IBI	4700	5500	1.16	アリル	> 95
IBII	7600	9300	1.23	アリル	> 95

a) S=ポリスチレンマクロモノマー

IB=ポリイソブチレンマクロモノマー

b) PSLiを塩化ビニルベンジルと反応させて合成

c) ポリスチレンマクロモノマーの末端基官能価は、¹H-NMR分光法により、末端二重結合プロトンのシグナル強度と鎖開始点の開始剤ラジカルメチルプロトンのシグナル強度とを比較して求めた。

【0086】B) 新規梯形重合体の製造 実施例3

ジメチルシランジイルビス(2-メチル-4,5-ベンズインデニル)ジルコニウムジクロリド/メチルアルミノキサンの存在下におけるプロピレンとスチレンマクロモノマーとの共重合

乾燥した0.5リッター反応器をアルゴン流で洗浄し、

20℃の乾燥トルエン200mlで満たした。

【0087】その後、メチルアルミノキサンのトルエン溶液1.9ml (3.3mmolのAl、凝固点降下法測定によるモル質量1000g/molに相当) および次いで乾燥トルエン50mlに溶解されたマクロモノマーSI2.5g (0.625mmolに相当) をアルゴンゲージ圧0.3バールで加えた。

【0088】メチルアルミノキサンのトルエン溶液1mlに溶解されたジメチルシランジイルビス (2-メチル-4,5-ベンズインデニル) ジルコニウムジクロリド

を2時間静置し予備活性化して後に加えた。メタロセンクロリドの量は表2を参照。その後、減圧してアルゴンを除去し、プロペン圧を0.1バールに設定した。適切なプロペン供給により重合中の圧力を0.1バール、温度を20℃に保持した。

【0089】楕形重合体を表2に示す収量で得た。

【0090】実験結果を表2に示す。

【0091】

【表2】

表 2:
ポリプロピレン主鎖およびポリスチレングラフト鎖を有するグラフト共重合体

記号 ^{a)}	メタロセン濃度 =10 ⁻⁵ , (mol/l) / (メタロセンジクロリド (mg)))	マクロモノマー 転化率 (%) 含有量 (重量%) ^{b)}	M _w (kg/mol)	M _w /M _n	グラフト鎖数 n _g / 分子	M _{nppd} (kg/mol)	T _m (°C)	収量 (g)	
GS0d)	3.3 (4.2)	> 85	7	13.6	2.6	0.085	5	-	4.4
GS11	4 (5.8)	24.3	7	310	2.46	2.1	41	153.4	5.6
GS12	2 (2.9)	49.4	20	158	2.16	3.5	16	151.9	8.9
GS13	8 (11.6)	34.7	40	44.1	1.44	2.9	8	144.4	3.5
GS14	2 (2.9)	26.2	72	22.6	1.4	2.84	4	122.2	3.0

a) 記号: G+マクロモノマーの記号+試料No.

b) グラフト共重合体中のポリスチレン含有量

c) 2つのグラフト鎖間のポリプロピレン列の平均分子量

d) $M_{npp} = (M_{n, \text{全}} - n_g \cdot M_{n, \text{マクロモノマー}}) / (n_g + 1)$

触媒系エチレンビス (インデンイル) ハフニウムジクロリド/メチルアルミノキサン、
重合温度 50 °C、SO マクロモノマー 0.85g (表 1 参照)

【0092】実施例 4

ジメチルシランジイルビス (2-メチル-4, 5-ベンズインデニル) ジルコニウムジクロリド/メチルアルミノキサンの存在下におけるプロピレンとイソブチレンマクロモノマーとの共重合

乾燥した 0.5 リッター反応器をアルゴン流で洗浄し、20 °C の乾燥トルエン 200 ml で満たした。

【0093】その後、メチルアルミノキサンのトルエン

溶液 1.9 ml (3.3 mmol の Al)、凝固点降下法測定によるモル質量 1000 g/mol に相当) および次いで乾燥トルエン 50 ml に溶解されたマクロモノマー I B I I の 8.3 g (1.09 mmol に相当) をアルゴンゲージ圧 0.3 バールで加えた。

【0094】メチルアルミノキサンのトルエン溶液 1 ml に溶解されたジメチルシランジイルビス (2-メチル-4, 5-ベンズインデニル) ジルコニウムジクロリド

の2.9mgを2時間静置し予備活性化して後に加えた。

【0095】その後、減圧してアルゴンを除去し、プロペン圧0.15バールに設定した。

【0096】適切なプロペン供給により重合中の圧力を0.15バール、温度を20℃に保持した。

【0097】共重合体GIBII1の12.0gを得た。

【0098】共重合体GIBII2を0.1バールのプロ

ペン圧で同様に製造した。

【0099】さらに、共重合体GIBII1をマクロモノマーIBIの12.8g(2.7mmol)を用い、プロペン圧0.2バールで製造し、共重合体GIBII2をプロペン圧0.1バールで製造した。更に詳細については表3を参照。

【0100】実験結果を表3に示す。

【0101】

【表3】

表 3:

ポリプロピレン主鎖およびポリイソブチレングラフト鎖を有するグラフト共重合体

記号 a)	プロペン圧 (bar)	転化率 (%)	マクロモノマー 含有量 b) (重量%)	M_w (kg/mol)	M_w/M_n	グラフト分枝数 n_g /分子	M_{NPP} (kg/mol)	T_m (°C)	収量 (g)
GIBI1	0.2	11.0	24	114	2.1	2.95	17	147.6	17.6
GIBI2	0.1	32.8	51	61	1.73	3.25	8	143.5	14.6
GIBI1	0.15	6.0	15	103	1.75	1.1	28	148.4	12.0
GIBI2	0.1	7.2	14	42	1.43	0.52	19	149.9	11.2

a) 記号: G + マクロモノマーの記号 + 試料 No.

b) グラフト共重合体中のポリイソブチレン含有量

c) 2つのグラフト鎖間のポリプロピレン列の平均分子量

$$M_{NPP} = (M_{n全} - n_g \cdot M_{nマクロモノマー}) / (n_g + 1)$$

【0102】C) ポリプロピレン/ポリスチレン/櫛形重合体ブレンドの製造
 ホモポリプロピレン Shell KF6100H (M_w 324000、 M_n 72000、 M_w/M_n 4.5)
 およびホモポリスチレン Buna PS-S134
 (M_w 213000、 M_n 94000、 M_w/M_n 2.27) を基礎重合体として用いた。これらはポリプロピレン85重量%およびポリスチレン15重量%の比

率で用いた。

【0103】ポリプロピレン主鎖およびポリスチレン側鎖、標準ポリスチレングラフト鎖長が M_n 4000、の異なる含量を有する新規櫛形重合体を実施例3と同様に製造し、この櫛形重合体を相溶化剤として種々の量で利用した。更に詳細については表4を参照。

【0104】基礎重合体および櫛形重合体のブレンドは次のように製造した。

【0105】ポリプロピレンおよびポリスチレンを、粒状のものを計算された比率で、ブラベンダープラストメーター（含量24g）の混練室で15分間180℃において混合した。

【0106】適当量の相溶化剤に加えて、Irganox B225およびJ3025（チバガイギー社製）25%およびJonolの50%を含む安定剤混合物0.4重量%を粒状物に前もって添加した。

【0107】重合体ブレンドから試験片を製作し、次の重合体性質を以下の方法により測定した。

【0108】

DIN53455の引張試験法による弾性率

DIN53455の引張試験法による引張強度

DIN53455の引張試験法による破断時伸度

【0109】

【表4】

表 4:

新規樹形重合体で相溶化されたポリプロピレン/ポリスチレンブレンド85/15の機械的性質

記号	グラフト共重合体			ブレンド中の割合 (%)	ブレンドの性質		
	M_w (kg/mol)	グラフト鎖数 /分子	ポリスチレン 含有量 (%)		弾性率 (MPa)	σ_{max} (N/mm ²)	ϵ_B (%)
B10	-	-	-	0	1197	28.68	18.0
BG1	13.6	0.085	7	1	1300	31.80	10.5
BG2	13.6	0.085	7	3	1206	29.38	9.6
BG3	13.6	0.085	7	5	1181	32.12	8.7
BG4	310	2.1	7	1	1516	35.02	8.1
BG5	310	2.1	7	2.5	1472	36.02	6.2
BG6	310	2.1	7	4	1545	37.33	6.6
BG7	310	2.1	7	8	1564	38.63	4.6
BG8	158	3.5	20	1	1418	35.28	5.6
BG9	158	3.5	20	2.5	1476	39.78	6.4
BG10	44.1	2.9	40	0.5	1330	36.01	6.1
BG11	44.1	2.9	40	1.5	1274	36.79	7.3
BG12	22.6	2.84	72	1	1174	32.84	6.1

a) 引張強度 b) 破断時伸度

【0110】ブレンド中の新規楕形重合体相溶化剤のほんの少量例えば1%は、剛性、引張強度および破断時伸度の実質的な増加をもたらすことは明白である。これは

相間接着の改善を示し、走査電子顕微鏡を用いた形態学的研究によっても見出された。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁶

識別記号

F I

C 0 8 L 23/00

C 0 8 L 23/00

25/00

25/00

55/00

55/00

//(C 0 8 F 290/04

210:00)